

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-324868

(43)Date of publication of application : 13.11.1992

(51)Int.CI.

G03G 9/087
G03G 9/09

(21)Application number : 03-121833

(71)Applicant : NIPPON CARBIDE IND CO INC

(22)Date of filing : 25.04.1991

(72)Inventor : MASUDA KAZUSHI
HASEGAWA YUKINOBU
KAMATA HIROSHI
SHIMOMURA HIROYOSHI
SERIZAWA HIROSHI
TANAKA KAZUNORI
MARUYAMA MASATOSHI

(54) ELECTROSTATIC IMAGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrostatic image developing toner which has excellent resolution, less fog and scatter stable electrification and better cleaning property and environmental resistance.

CONSTITUTION: Electrostatic image developing toner which contains aggregates of 40–98 pts.wt. polymer grains and 60–2 pts.wt. coloring agent grains comprises the polymer grains with ζP_5 being -2 to -60mV at pH5, ζP_9 as ζ potential being -20 to -100mV at pH9, ζP_5 larger than ζP_9 , and ζC_5 as ζ potential being -100 to 100mV at pH5 of coloring agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-324868

(43)公開日 平成4年(1992)11月13日

(51)Int.Cl. ⁵ G 0 3 G 9/087 9/09	識別記号 7144-2H 7144-2H	序内整理番号 F 1	技術表示箇所 G 0 3 G 9/08 3 8 4 3 6 1
--	----------------------------	---------------	---

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-121833	(71)出願人 日本カーバイド工業株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
(22)出願日 平成3年(1991)4月25日	(72)発明者 鈴田 一志 神奈川県茅ヶ崎市小和田3-16-15
	(72)発明者 長谷川 博伸 神奈川県平塚市總674-2
	(72)発明者 鎌田 普 神奈川県茅ヶ崎市小和田3-16-15
	(72)発明者 鍋村 浩義 神奈川県平塚市山下713-1
	(72)発明者 岸沢 洋 神奈川県藤沢市大庭5194
	最終頁に続く

(54)【発明の名称】静電荷像現像用トナー

(57)【要約】

【目的】本発明の目的は、解像度に優れ、カブリ、飛散等が少なく、ライフ特性において帶電性の安定、クリーニング性、耐環境性を向上させた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【構成】本発明の静電荷像現像用トナーは、4.0～9.8質量部の混合体粒子と6.0～2重量部の着色剤粒子との複合物を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、上記混合体粒子は、pH 5におけるζ電位(ζ_{P₅})が-2～-6.0 mV、pH 9におけるζ電位(ζ_{P₉})が-2.0～-1.00 mVで、且つζ_{P₅}がζ_{P₉}より大であり、上記着色剤のpH 5におけるζ電位(ζ_{C₅})が-1.00～1.00 mVであることを特徴とするものである。

(2)

特開平4-324868

2

揚漿合法、沈澱重合法、界面重合法、合成樹脂片の機械粉砕法、 ϵ 電位等を利用して会合法、コアセルペート法等によって製造されるが、乳化重合法、懸濁重合法、 ϵ 電位等を利用して会合法が好ましい。本発明の好ましい懸濁として例えば、40～98重量部の重合体粒子と60～2重量部の着色剤粒子との凝集物を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、上記重合体粒子は、pH5における ζ 電位(ζP_5)が-2～-60mV、pH9における ζ 電位(ζP_9)が-20～-100mVで、且つ ζP_5 が ζP_9 より大であり、上記着色剤粒子のpH5における ζ 電位(ζC_5)が-100～100mVであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 40～98重量部の重合体粒子と60～2重量部の着色剤粒子との凝集物を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、上記重合体粒子は、pH5における ζ 電位(ζP_5)が-2～-60mV、pH9における ζ 電位(ζP_9)が-20～-100mVで、且つ ζP_5 が ζP_9 より大であり、上記着色剤粒子のpH5における ζ 電位(ζC_5)が-100～100mVであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真、静电記録、静电印刷などにおける静電荷像を現像するためのトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、一般に広く用いられているトナーは、懸濁合法により得られるステレン/アクリレート系共重合粉末にカーボンブラックのような着色剤、帯電抑制剤及び/または磁性体を適宜ドライブレンドした後、押出し機等によって溶融混練し、次いで粉碎、分散することによって製造されてきた。(特開昭51-2354号公報参照)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述のような溶融混練粉砕法によって得られるトナーは、トナーの粒径の制御等に限界があり、小粒子のトナーを歩留りよく製造することが困難であるばかりか、分散が不均一で带電量分布がプロードになるなどして、現像剤として使用した場合、解像度が低く、しかも、カブリ、飛散等が発生するという欠点を避けることができないという課題があった。

【0004】 従って、本発明の目的は、解像度に優れ、カブリ、飛散等が少なく、ライフ特性において帶電性的安定、クリーニング性、耐擦滅性を向上させた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、解像度が高く、しかも、カブリ、飛散等が発生しない乾燥タイプのトナーについて種々検討した結果、重合体粒子の ζ 電位を特定の特定のpH値において制限することによって顔料の分散性、分布性が均一化して带電量を安定させ、カブリ、飛散等のない高解像度のトナーが得られることを知見した。

【0006】 本発明は、上記知見に基づいてなされたもので、「クレーム」を提供するものである。以下、本発明の静電荷像現像用トナーについて詳述する。本発明のトナーは、従来公知のものと同様に40～98重量部の重合体粒子と60～2重量部の着色剤粒子との凝集物を含有するものである。

【0007】 上記重合体粒子は、一般に乳化重合法、懸

20

50

60

40

50

50

揚漿合法、沈澱重合法、界面重合法、合成樹脂片の機械粉砕法、 ϵ 電位等を利用して会合法、コアセルペート法等によって製造されるが、乳化重合法、懸濁重合法、 ϵ 電位等を利用して会合法が好ましい。本発明の好ましい懸濁として例えば、40～98重量部の重合体粒子と60～2重量部の着色剤粒子との会合体を凝聚してなる静電荷像現像用トナーにおいて、上記重合体粒子は、pH5における ζ 電位(ζP_5)が-2～-60mV、pH9における ζ 電位(ζP_9)が-20～-100mVで、且つ ζP_5 が ζP_9 より大であり、上記着色剤のpH5における ζ 電位(ζC_5)が-100～100mVである静電荷像現像用トナーを挙げることができる。

【0008】 上記会合体の体積平均粒径は好ましくは0.6～2.0μ、個数平均粒径は好ましくは0.6～1.5μである。また、会合体を凝聚するに際し、離型剤を混合するのも好ましく、該離型剤は予め体積平均粒径を0.6～2.0μに分散した液を混合するのが好ましい。また着色剤は例えば、カーボンブラックの場合0.02～0.8μに分散した液として混合するのが好ましい。

【0009】 本発明に用いられる重合体粒子は、 ζ 電位を利用した会合法によって製造するものである。ここで ζ 電位とは、固相と液相とが相対運動する場合、固相に密着して動く層の最外層、即ち、滑り面における電位と溶液内部の電位との差のことであり、本発明では、重合体粒子の面と液体とが接触したときに発生する界面電気二重層に起因する電位である。この ζ 電位は、界面効電現象を支配する物性値であり、界面における電荷量の目安となって、電気化学的特性として極めて重要な因子である。

【0010】 本発明に用いられる重合体粒子は、pH5における ζ 電位(ζP_5)が-60～-2mVであり、-55～-5mVが好ましく、-50～-10mVがより好ましく、また、pH9における ζ 電位(ζP_9)が-100～-20mVであり、-90～-25mVが好ましく、-50～-30mVがより好ましい。しかも ζP_5 が ζP_9 より大きい熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂が好ましく、熱可塑性樹脂がより好ましい。 ζP_5 が-2mVを超える、 ζP_9 が-20mVを超えるとトナーの带電量の安定性、分布等が不安定になって、カブリ、飛散等が悪くなる虞があり、また、 ζP_5 が-60mV未満で且つ ζP_9 が-100mV未満になると、好ましいトナーを製造することができず、仮に製造されたとしても解像度、飛散等が悪くなり、また、環境性も悪くなる虞がある。

【0011】 また、本発明に用いられる着色剤は、pH5における ζ 電位(ζC_5)が-100～100mVであり、-2～-90mVが好ましく、-8～-85mVがより好ましい。 ζC_5 が上記範囲を逸脱すると、好ましいトナーを製造することができず、仮に製造されたと

(3)

特開平4-324868

3

しても溶解度、飛散等が悪くなり、また、塗装性も悪くなる事がある。

【0012】また、上記凝集物は、重合体粒子と着色剤とが凝聚しておればその凝聚形態は特に制限されるものではない。このような凝聚物の生成には、一般に電位、コアセルベート、界面重合等の会合法、界面を熱融合させた後に粉碎する方法等を用いることができ、宁でも会合法が好ましく用いられる。また、上記重合体粒子の平均粒径は、0.01~10μmが好ましく、0.01~8μmがより好ましく、0.01~5μmが更に好ましく、特に、0.01~3μmが好ましい。また、上記着色剤の平均粒径は、0.001~10μmが好ましく、0.002~8μmがより好ましく、0.002~5μmが更に好ましく、特に、0.002~3μmが好ましい。

【0013】また、本発明のトナーは、上記範囲の粒径を有する着色された粒子と、上記範囲の粒径を有する着色されていない樹脂の粒子とが凝集して粒径1.0~2.0μmの凝聚物になったものが好ましい。而して、上記重合体粒子を形成するのに好ましい重合体としては、例えば、ステレン類、アルキル(メタ)アクリレート及び酸性極性基または塩基性極性基を有するコモノマー(以下「極性基を有するコモノマー」という)の共重合体を挙げることができる。このような共重合体は、ステレン類とアルキル(メタ)アクリレートとの合計を100重量部とすれば、このうちステレン類は95~20重量部が好ましく、90~30重量部がより好ましい。また、アルキル(メタ)アクリレートは5~80重量部が好ましく、10~70重量部がより好ましい。また、極性基を有するコモノマーは、ステレン類とアルキル(メタ)アクリレートとの合計を100重量部に対して0.05~30重量部添加することが好ましく、1~20重量部添加することがより好ましい。また、上記共重合体には、必要に応じて上記各モノマー以外に本発明のトナーの特性を損なわない限り、上記各モノマーと共に重合するコモノマーを適宜添加することができる。

【0014】また、上記ステレン類としては、例えば、ステレン、*n*-メチルステレン、*m*-メチルステレン、*p*-メチルステレン、*α*-メチルステレン、*p*-エチルステレン、2,4-ジメチルステレン、*p*-*n*-ブチルステレン、*p*-tert-ブチルステレン、*p*-*n*-ヘキシルステレン、*p*-*n*-オクチルステレン、*p*-*n*-ノニルステレン、*p*-*n*-デシルステレン、*p*-*n*-ドデシルステレン、*p*-メトキシステレン、*p*-フェニルステレン、*p*-クロロステレン、3,4-ジクロロステレン、*p*-クロロメチルステレン等を挙げることができる。

【0015】また、上記アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸

4
クリル酸プロピル、アクリル酸カーオクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、*α*-クロロアクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸*n*-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸*n*-オクチル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸ラウリル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ステアリル等を挙げることができる。中でも、炭素原子数が1~12のものが好ましく、3~8のものがより好ましく、特に、炭素原子数が4の脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルが好ましく用いられる。

【0016】上記酸性極性基を有するコモノマーとしては、例えば、カルボキシル基を有するα、β-エチレン性不飽和化合物及びスルホン基を有するα、β-エチレン性不飽和化合物を挙げができる。上記カルボキシル基を有するα、β-エチレン性不飽和化合物としては、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル、及びこれらのナトリウム、亜鉛等の金属塩類等を挙げができる。

【0017】上記スルホン基を有するα、β-エチレン性不飽和化合物としては、例えば、スルホン化エチレン、そのN_a塩、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル、及びそのN_a塩を挙げができる。上記塩基性極性基を有するコモノマーとしては、例えば、アミン基あるいは4級アンモニウム基を有する炭素原子数1~12、好ましくは2~8、特に、好ましくは炭素原子数2の(メタ)アクリル酸エステル、また、(メタ)アクリル酸アミドあるいは随意N上で炭素原子数1~18のアルキル基でモノまたはジ-置換された(メタ)アクリル酸アミド、また、Nを堿員として有する複素環基で置換されたビニール化合物及びN、N-ジアリル-アルキルアミンあるいはその4級アンモニウム塩を挙げができる。中でも、アミン基あるいは4級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルが塩基性を有するコモノマーとして好ましく用いられる。

【0018】上記アミン基あるいは4級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、これらの4級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩等を挙げができる。

【0019】上記(メタ)アクリル酸アミドあるいは隨

(4)

特開平4-324868

5

意N上で炭素原子数1～18のアルキル基でモノまたはジー置換された(メタ)アクリル酸アミドとしては、例えば、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N,N-ジブチルアクリルアミド、ビペリジルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド等を挙げることができる。

【0020】上記Nを環員として有する被素環基で置換されたビニール化合物としては、例えば、ビニールビリジン、ビニールビロリドン、ビニールN-メチルビリジニウムクロリド、ビニールN-エチルビリジニウムクロリド等を挙げができる。上記N,N-ジアリル-アルキルアミンとしては、例えば、N,N-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、N,N-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等を挙げができる。

【0021】また、上記極性を有する重合体は、ガラス転移点が-90～-100℃であることが好ましく、-30～-80℃がより好ましく、-10～-70℃が更に好ましい。ガラス転移点が100℃を超えると低温定着性が悪くなる傾向があつて好ましくなく、-90℃未満になるとトナーの粉体流動性が低下する傾向があつて好ましくない。

【0022】更に、極性基を有する重合体としては、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等を挙げができる。ポリエステル樹脂としては、例えば、エーテル化ビスフェノールAあるいはグリコール類などの多価アルコールとテレフタル酸、フマル酸、マレイン酸などの二塩基酸との共縮合重合体、あるいはトリメリット酸、ビロメリット酸などを含めた三次元以上の共重合体を挙げることができ、それらの分子量は2000～20000程度が好ましい。また、エポキシ樹脂としては、例えば、エピクロロヒドリンとビスフェノールAまたは多価アルコールと反応して得られる樹脂あるいはその変成物を挙げができる、その軟化点は90～200℃が好ましい。

【0023】また、上記重合体の重合度は、特に制限されるものではないが、一般に数平均重合度で2000～400000が好ましく、5000～200000がより好ましく、更に8000～100000が好ましい。また、重量平均重合度では、3000～800000が好ましく、10000～400000がより好ましい。

【0024】また、上記重合体粒子の粒子としての安定性を考慮すると、極性基は、酸価が2～50、アミン価が1～15であることが好ましい。一方、上記着色剤は、静電荷像現像剤に添加して静電荷像現像剤として必要な色彩を付与することができる着色性を有するもので、マグネタイトのような磁性体やニグロシン染料のような着電制御剤のように磁性または着電制御性のような着色剤以外の性能を与えるものであればよい。

6

【0025】上記着色剤としては、無機顔料、有機顔料及び有機染料を挙げることができ、無機顔料または有機顔料が好ましく用いられ、また、一種若しくは二種以上の顔料及び/または一種若しくは二種以上の染料を組み合わせて用いることでもできる。上記無機顔料としては、金属粉系顔料、金属酸化物系顔料、カーボン系顔料、磁化物系顔料、クロム酸塩系顔料、フェロシアン化塩系顔料を挙げができる。

【0026】上記金属粉系顔料としては、例えば、亜鉛粉、鉄粉、銅粉等を挙げができる。上記金属酸化物系顔料としては、例えば、マグネタイト、フェライト、ベンガラ、酸化チタン、亜鉛華、シリカ、酸化クロム、ウルトラマリン、コバルトブルー、セルリアンブルー、ミラネルバイオレット、四酸化三鉛等を挙げることができる。

【0027】上記カーボン系顔料としては、例えば、カーボンブラック、サーマトミックカーボン、ファーネスブラック等を挙げができる。上記硫化物系顔料としては、例えば、硫化亜鉛、カドミウムレッド、セレンレッド、硫化水銀、カドミウムイエロー等を挙げができる。上記クロム酸塩系顔料としては、例えば、モリブデンレッド、バリウムイエロー、ストロンチウムイエロー、クロムイエロー等を挙げができる。フェロシアン化化合物系顔料としては、例えば、ミロリブルー等を挙げができる。

【0028】また、上記有機顔料としては、アゾ系顔料、酸性染料系顔料及び塩基性染料系顔料、媒染染料系顔料、フタロシアニン系顔料、並びにキナクドリン系顔料及びジオキサン系顔料等を挙げができる。上記アゾ系顔料としては、例えば、ベンジジンイエロー、ベンジジンオレンジ、パーキナントレッド4R、ビラソロンレッド、リソールレッド、ブリリアントスカーレットG、ポンマルーンライト等を挙げができる。

【0029】上記酸性染料系顔料及び塩基性染料系顔料としては、例えば、オレンジII、アシッドオレンジR、エオキシン、キノリンイエロー、タートラジンイエロー、アシッドグリーン、ビーコックブルー、アルカリブルー等の染料を沈澱剤で沈殿させたもの、あるいはローダミン、マゼンタ、マカライトグリーン、メチルバイオレット、ピクトリアブルー等の染料をタンニン酸、吐酒石、PTA、PMA、PTMAなどで沈澱させたもの等を挙げができる。

【0030】上記媒染染料系顔料としては、例えば、ヒドロキシアントラキノン類の金属塩類、アリザリンマーダーレーホ等を挙げができる。上記フタロシアニン系顔料としては、例えば、フタロシアニンブルー、スルホン化銅フタロシアニン等を挙げができる。上記キナクドリン系顔料及びジオキサン系顔料としては、例えば、キナクドリンレッド、キナクドリンバイオレット、カルバゾールジオキサンバイオレット等を挙げるこ

(5)

特開平4-324868

8

とかである。

【0031】また、その他の上記有機顔料としては、例えば、有機蛍光顔料、アニリンブラック、ニグロシン染料、アニリン染料等がある。また、本発明のトナーは、必要に応じて帶電制御剤、磁性体、流動化剤、潤滑剤を配合することができる。上記帶電制御剤としては、プラス用としてニグロシン系の電子供与性染料、その他、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシル化アミン、4級アンモニウム塩、アルキルアミド、キレート、顔料、フッ素処理活性剤等を挙げることができ、また、マイナス用として電子受容性の有機縮合体、その他、塩素化パラフィン、塩素化ポリエステル、酸基過剰のポリエステル、銅フタロシアニンのスルホニルアミン等を挙げることができる。

【0032】また、上記流動化剤としては、疏水性シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム等の微粉末を挙げることができる。このような流動化剤は、トナー100重量部に対して0.01～5重量部添加することができましく、0.1～1重量部がより好適しい。また、上記離型剤としては、例えば、ステアリン酸のCd、Ba、Na、Co、St、Cu、Mg、Ca塩、オレイン酸のZn、Mn、Fe、Co、Cu、Pb、Mg塩、パルミチン酸のZn、Co、Cu、Mg、Si、Ca塩、リノール酸のZn、Co、Ca塩、リシノール酸のZn、Cd塩、カプリル酸のPb塩、カプロン酸のPb塩等の高級脂肪酸の金属塩や天然及び合成のパラフィン類及び脂肪酸エステル類またはその部分酸化物類、アルキレンビス脂肪酸アミド類等があり、これらの化合物の一滴または二種以上を適宜組み合わせたものが用いられる。

【0033】

【実施例】以下、本発明のトナーについて具体的に説明するが、本発明は下記実施例に何等制限されるものでないことはいうまでもない。本実施例では、まず下記(A1)～(A8)に示す要領で重合体粒子を作製し、また、下記(B1)～(B4)に示す要領で着色剤を作製した。

【0034】(A1)の重合体粒子の作製方法

ノニオン界面活性剤(エマルゲン950)0.5重量部、アルカン界面活性剤ネオゲンR)1.0重量部及び過硫酸アンモニウム0.5重量部を溶解した水溶液に、ステレンモノマー(ST)7.5重量部、アクリル酸ブチルモノマー(BA)2.0重量部、アクリル酸(AA)を加えた後、これらを80℃で8時間搅拌して乳化重合させてエマルジョンの重合体粒子を得た。この重合体粒子は、平均粒径が0.1μmで、ζP_zが-20mV、ζP_xが-8.2mVであった。

【0035】(A2)～(A6)の重合体粒子の作製方法

下記表1に示す各モノマーを(A1)と同様に乳化重合させてエマルジョンの重合体粒子を得、この重合体粒子

の物性を表1にそれぞれ示した。

(A6)の重合体粒子の作製方法

ビスフェノールAに2モルのエテレンオキサイドが付加したアルゴール4.7モルとスマル酸5.3モルの結合ポリエステル(Mw=6000、酸価=3.5)を約20μmに粉砕し、これ100重量部を、ノニオン界面活性剤(エマルゲン950)2.0重量部、アルカン界面活性剤ネオゲンR)0.5重量部を溶解した水溶液200重量部に分散させ、アンモニアを用いてpH1.2に調整した後、この分散溶液をオートクレーブを用いて150℃で2時間乳化重合させてエマルジョンの重合体粒子を得た。この重合体粒子は、平均粒径が0.25μmで、ζP_zが-31mV、ζP_xが-8.8mVであった。尚、エマルジョンのpHは9.5であった。

【0036】(A7)の重合体粒子の作製方法

(A1)で得られたエマルジョン200重量部に水20重量部を加え、ディスパーを用いて20℃で搅拌しながら硝酸によってpHを2.5に調整した。更に、この溶液を4時間搅拌して熟成させたところ、平均粒径0.8μmの重合体粒子が懸濁した溶液が得られた。この重合体粒子は、ζP_zが-35mV、ζP_xが-5.2mVであった。

【0037】(A8)の重合体粒子の作製方法

アニオン界面活性剤(ネオゲンR)0.1重量部、ノニオン界面活性剤(エマルゲン950)0.5重量部、ボリプロピレンワックス(三井化学工業(株))550P)5重量部を水100重量部に加えてディスパーでこれらを分散させ、8更に、アンモニアを用いてpH1.2に調整し、この調整液をホモジナイザー(ゴーリン社製:15-M-8PA型)を用いて、180℃、100kg/cm²の条件で分散液を乳化させた。このとき、アンモニアを逐次添加して分散液をpH1.1に維持した。得られたエマルジョンの重合体粒子は、平均粒径が1.2μmで、ζP_zが-1.0mV、ζP_xが-3.3mVであった。

【0038】(B1)の着色剤の作製方法

アニオン界面活性剤(ネオゲンR)1.0重量部を水60重量部に溶解した水溶液に、カーボンブラック(リーガル330R)5重量部を加えた後、これらをディスパーを用いて室温で搅拌してカーボンブラックを分散させた。この分散溶液のカーボン粒子は、平均粒径が0.05μmで、ζC₆が-2.7mVであった。

【0039】(B2)の着色剤の作製方法

アニオン界面活性剤(デモールL)0.4重量部を水60重量部に溶解した水溶液に、カーボンブラック(リーガルL)8重量部を加えた後、(B1)と同様に、これらをディスパーを用いて室温で搅拌してカーボンブラックを分散させた。この分散溶液のカーボン粒子は、平均粒径が0.04μmで、ζC₆が-3.8mVであった。

【0040】(B3)の着色剤の作製方法

(6)

特開平4-324868

9

ノニオン界面活性剤（エマルゲン950）5重量部を水100重量部に溶解した水溶液に、マグネタイト（Bし220）40重量部を加えた後、（B1）と同様に、これらをディスパーを用いて室温で攪拌してカーボンブラックを分散させた。この分散溶液のマグネタイト粒子は、平均粒径が0.3μmで、 ζ C_sが-26mVであった。

【0041】（B4）の着色剤の作製方法

ノニオン界面活性剤（エマルゲン950）0.3重量部及びアニオン界面活性剤（ネオゲンR）0.1重量部を水88重量部に溶解した水溶液に、帶電制御剤（ポントロンS34）2重量部を加えた後、（B1）と同様に、これらをディスパーを用いて室温で攪拌して帶電制御剤を分散させた。この分散溶液の帶電制御剤の平均粒径は、平均粒径が0.4μmで、 ζ C_sが-31mVであった。

【0042】以上のようにして作製された重合体粒子及び着色剤を用いて本発明品1～8を作製した。

本発明品1の作製及びその評価

（A1）で得られた重合体粒子の分散溶液200重量部、（B1）で得られた着色剤の分散溶液56重量部及び水250重量部をディスパーを用いて攪拌しながらpHを4.0とし、更に2時間攪拌してコールターカウンターで測定して体積平均粒径1.0μ、個数平均粒径0.7μの混合粒子が得られた。次いで60℃まで加熱し、これをアンモニアによってpH7.0に調整した。更に、この分散溶液を90℃まで加熱し、2時間この温度を保ったところ、体積平均粒径7.0μ、個数平均粒径5.8μの凝聚物が得られた。この凝聚物を冷却、分離、水洗した後、乾燥させて得られた粒子に疎水性シリカ（エロジルR972）0.2%をヘンシェルミキサ

10

ーを用いて添加し、表2に示す試験用トナー（本発明品1）を得た。然る後、本発明品1を市販のフェライトキャリア（FL150）と5%のトナー溶液になるようにポールミルで1時間混合し、試験用現像剤1を得た。

【0043】上記試験用現像剤1の帯電量は、-20μC/gであり、これを市販の複写機（三田DC2085）を用いて現像試験をしたところ、カブリ、飛散が少なく、解像度に優れた画像が得られた。また、ランニング安定性にも優れていることが判った。これらの結果を表3に纏めて示した。

本発明品2～8の作製及びそれぞれの評価

本発明品2～8は、それぞれ表2に示す重合体粒子と着色剤を組み合わせて本発明品1の作製方法に準じて作製した。然る後、本発明品2～8をそれぞれ用いて試験用現像液2～8を作製し、本発明品1と同様に複写機を用いて現像試験を行ない、それぞれの結果及び評価を表3に示した。

【0044】下記表3に示す結果によれば、本発明品1～8は、いずれも複写機の種類を問わず、解像度に優れ、カブリ、飛散等が少なく、ライフ特性において帯電量の安定していることが判る。Z電位の測定は、PEN KEM社製ゼータ電位測定装置Model 501を用いて行った。

【0045】コロイド溶液は、目視による移動度の測定に適するようにして、1000倍から10000倍に稀釈した。pH調整には、HCl、NaOHを用い、電導度をそろえるためにKClを用いた。印加電圧は、1～2000Vを行った。

【0046】

【表1】

(7)

特開平4-324868

11 12

製法	重合体組成	界面活性剤	粒子径 (μm)	ζ電位	
				ζF	ζP
A1	St 75 BA 20 AA 5	ノニオン アニオン	0.5 1.0	0.1	-20 -82
A2	St 70 BA 27 MAA 3	ノニオン アニオン	0.5 1.0	0.12	-29 -65
A3	St 71 BA 20 AA 3	ノニオン アニオン	0.7 1.5	0.08	-35 -86
A4	St 67 AN 13 2EHA15 MAA 5	ノニオン アニオン	0.5 1.0	0.1	-20 -83
A5	St 72 BA 20 IA 8	ノニオン アニオン	0.5 0.5	0.15	-30 -79

【0047】

【表2】

【0048】

【表3】

複数用トナー	重合体粒子液		着色樹脂溶液	
	製法	重量部	製法	重量部
本発明品1	A1	200	B1	56
本発明品2	A2	200	B1	56
本発明品3	A3	200	B2	58
本発明品4	A4	200	B2	58
本発明品5	A5	200	B3	145
本発明品6	A6	200	B2	58
本発明品7	A7	400	B1	56
			B4	100
本発明品8	A1	200	B1	56
	A8	100		

30

40

(8)

特開平4-324868

13

14

試験用 現像剤 No.	トナー 粒径 (μm)	シリカ 添加量 (%)	評価基準		初期評価		10K評価後		
			現像剤 作製機種	評価基準	電荷量 $\mu\text{C}/\text{g}$	カブリ (%)	帶電量 $\mu\text{C}/\text{g}$	カブリ (%)	飛散
1	7.0	99.72 0.5	F150 4 % OC2055	三国 同上	-20	0.14	-21	0.17	2
2	7.5	同上	同上	同上	-15	0.08	-17	0.09	2
3	6.2	0.7	同上	同上	-27	0.03	-26	0.02	1
4	5.8	0.8	同上	同上	-36	0.05	-36	0.08	1
5	7.2	0.5	同上	セキ NP2702	-8.0	0.18	-7.2	0.21	2
6	7.0	同上	なし	東芝 B04140	-23	0.25	-20	0.30	1
7	6.5	0.7	同上	同上	-18	0.26	-18	0.25	2
8	6.2	0.8	同上	同上	-29	0.08	-30	0.12	1

尚、飛散の評価法は、1~5の5段階で評価し、数値が小さいほど良好であることを示す。

【0049】

【発明の効果】本発明の静電荷像現像用トナーは、解像度に優れ、カブリ、飛散等が少なく、ライフ特性におい

て帶電性の安定、クリーニング性、耐環境性を向上させたものである。

フロントページの続き

(72)発明者 田中 一也
富山県魚津市新金屋1-9-11

(72)発明者 丸山 正俊
神奈川県平塚市夕陽ヶ丘13-6